

Piśmiennictwo

- [1] Bach Fr.-W.; Bormann D.; Kucharski R.; Jendras M.; Windhagen H.; Hackenbroich Ch.; Krause A.; Meyer-Lindenberg A. „Resorbing, metallic bone implants” Orthopedic Quarterly Nummer 2-2006 ISSN 1230-1043
- [2] Bach Fr.-W.; Kucharski R.; Bormann D. “Magnesium compound structures for the treatment of bone defects” “Engineering of Biomaterials” Nummer 56-57 2006 ISSN 1429-7248
- [3] Kucharski R.; Cholewa-Kowalska K.; Chlopek J.; Bach. Fr.-W.; Bormann D. “Resorbable Composite Based on Magnesium and Bioglass for Treating the Osseous Tissue” Vienna 2006 ISBN-13: 987-3-200-00823-6

References

- [4] Carrion, J.G.: A study of low temperature diffusion bonding processing of Ti6Al4V alloy for reducing costs in SPF/DB Structures. Mitteilung des INTA – Materials and structures division, Madrid (Spanien), (2003).
- [5] Enjo, T.; Ikeuchi, K.; Akikawa, N.: Einfluss des Oxidfilms auf die Anfangsphase beim Diffusionsschweißen– Untersuchung d. Anfangsphase beim Diffusionsschweißen durch Messung d. elektr. Widerstandes. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst., Band 10, Heft2, Seite 45-53.

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA MYSTKOWSKA

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK,
E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu napełniaczy proszkowych na procesy uwalniania fluoru z kompozytowych materiałów na stałe wypełnienia stomatologiczne. Oceniano wpływ fluorku strontu oraz nanokrzemionki na ilość uwalnianego fluoru. Emisję jonów fluorkowych analizowano przy pomocy metody potencjometrii bezpośredniej z zastosowaniem fluorkowej elektrody jonoselektywnej. Badano także chropowatość powierzchni oraz mikrotwardość analizowanych kompozytów.

Słowa kluczowe: kompozyty, uwalnianie fluoru, nanokrzemionka

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 22-25]

Wprowadzenie

Uwalnianie fluoru zajmuje znaczące miejsce wśród wielu wymagań stawianym materiałom na stałe wypełnienia stomatologiczne. Jony fluorkowe ogrywiają kluczową rolę w procesach remineralizacji szkliwa i zębiny [1]. Liczne badania wskazują, że fluor może być również inhibitorem kariogennego działania drobnoustrojów. Ogranicza on ryzyko powstawania próchnicy na tkankach bezpośrednio przylegających do materiału wypełniającego. Prowadzi się liczne badania zmierzające do otrzymania materiału spełniającego powyższe wymagania i cechującego się jednocześnie odpowiednimi właściwościami mechanicznymi, fizykochemicznymi i tribologicznymi [2]. Duże nadzieje wiąże się z kompozytowymi materiałami na stałe wypełnienia stomatologiczne z uwagi na ich liczne korzystne właściwości. W ich skład wchodzi różne organiczne składniki (system

THE CHARACTERISTIC OF SELECTED PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA MYSTKOWSKA

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
45C, WIEJSKA STR., 15-351 BIAŁYSTOK,
E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

Abstract

This work presents results of research of the influence two filler powders on fluorine release from composite materials for dental fillings. The influence of fluoride strontium and nanosilica on fluorine release was investigated. Fluorine release was measured using direct potentiometry method with fluoride electrode. The surface roughness and microhardness were also analyzed.

Keywords: composites, fluoride release, nanosilica

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 22-25]

Introduction

Among many desirable requirements of materials for dental fillings, fluorine release is of significant quality. Fluoride ions play key role in dental and enamel remineralisation [1]. Numerous researches show that fluoride can also be an inhibitor of cariogenic effect of microorganisms. It decreases the risk of caries that form in tissues directly adjacent to the filling material. Numerous investigations are made with the aim to obtain a material, which performs those tasks and has high mechanical, physicochemical and tribological characteristics at the same time [2]. The best possibility for developing such a material is combining it with composite materials for dental fillings. Dental composites are composed of different organic (system of monomers, polymerization initiators, stabilizers, pigments, accelerators etc.) and inorganic components (powder and fiber fillers) [3]. Inorganic powder and organic polymer are connected using silane coupling agent, which plays a key role in enhancing the adhesion of the interface between these two phases [4].

monomerów, przyspieszacze i inicjatory polimeryzacji, stabilizatory, pigmenty) i nieorganiczne składniki (napelniacze proszkowe i w postaci włókien) [3]. Nieorganiczny proszek i organiczna matryca połączone są ze sobą przy pomocy silanowego środka wiążącego, odgrywającego kluczową rolę przy wzmacnianiu adhezji pomiędzy obiema fazami [4].

Przeprowadzane badania *in vitro* wskazują, że ilość uwalnianego fluoru zależy głównie od rodzaju i zawartości stosowanego źródła fluoru oraz środowiska kontaktowego [5-7]. Fluor zazwyczaj jest wprowadzany do materiałów kompozytowych w postaci fluorowanego szkła lub czystych związków, takich jak: YbF_3 , YF_3 , SrF_2 . Proces uwalniania fluoru może wpływać na zmiany struktury analizowanego materiału. Prowadzi się więc liczne badania właściwości mechanicznych i fizykochemicznych materiałów kompozytowych [8].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu fluorku strontu oraz nanokrzemionki na procesy uwalniania fluoru.

Materiały i metody badań

W niniejszej pracy przebadano trzy kompozyty ceramiczno-polimerowe. Składały się one w 40%obj. z osnowy polimerowej oraz w 60%obj. z nieorganicznych napelniaczy proszkowych. Napelniacze nieorganiczne stanowiły silanizowane szkło o następującym symbolu i składzie tlenków: J-20 ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-Na}_2\text{O-F-}$), fluorek strontu SrF_2 oraz nanokrzemionka. Na powierzchnię wszystkich napelniaczy proszkowych naniesiono silanowy środek wiążący. Skład materiałów kompozytowych jest przedstawiony w TABELI 1. Wszystkie organiczne i nieorganiczne składniki odważono do porcelanowego moździerza i dokładnie mieszano do uzyskania homogenicznej mieszaniny w czasie 10 minut. Przygotowane materiały umieszczono w płytkach z PTFE (średnica próbki: 11mm; grubość próbki: 1mm) i utwardzono przez 40 sekund przy wykorzystaniu lampy halogenowej o długości fali równej 420nm. Otrzymane powierzchnie próbek wyszlifowano i wypolerowano. Próbki kompozytów umieszczono w pojemnikach z buforem fosforanowym (o pH śliny równym 6,8) i pozostawiono do badań uwalniania fluoru. Badania uwalniania fluoru wykonano dla trzech materiałów: kompozytu A zawierającego 60%obj. szkła J-20, kompozytu B z dodatkiem szkła J-20 i fluorku strontu oraz kompozytu C, w skład którego obok obu źródeł fluoru weszła nanokrzemionka. Do oznaczania zawartości jonów fluorkowych uwalnianych z badanych materiałów użyto metodę potencjometrii bezpośredniej z kombinowaną elektrodą fluorkową firmy ORION. Badania przeprowadzono po 1, 4, 7, 14, 30 i 60 dniach przetrzymywania próbek w roztworze kontaktowym. Każdorazowo do badań wykorzystywano po 3 roztwory z próbkami danego materiału. W dalszych badaniach oceniano wpływ procesu uwalniania fluoru na mikrotwardość $\text{HV}_{0,1}$ oraz chropowatość powierzchni badanych materiałów. Mikrotwardość kompozytów oceniano za pomocą mikroskopu metalograficznego z przystawką Hanemann'a. Chropowatość powierzchni próbek oceniano przy użyciu urządzenia Talysurf 10 firmy Taylor Hobson.

Wyniki badań

Pierwszy etap badań polegał na określeniu ilości fluoru uwalnianego z materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne. RYS.1 prezentuje, iż najwięcej fluoru uwalnia kompozyt A na bazie fluorowanego szkła J-20. Ilość uwalnianego fluoru rośnie do około 7 dnia badania, po czym stabilizuje się i pozostaje na poziomie ok. $1,4\mu\text{g}$ z 1mm^2 powierzchni materiału. Można więc uznać to szkło za główne źródło jonów fluorkowych. Najmniejsza emisja tych

Numerous researches *in vitro* of composite materials show that the quickness of fluorine release depends on many factors, e.g. the kind and volume of utilized fluorine source and the environment into which it is released [5-7]. Fluorine is provided for a dental composite material in the form of fluoridated glass or pure compounds, such as YbF_3 , YF_3 , SrF_2 [8]. The fluorine release may change the material structure. Thus, tribological, mechanical, physicochemical properties and analysis of material surface are described [8].

The main aim of this work was to determine the influence of the fluoride strontium and nanosilica on fluorine release.

Symbol materiału Composite	Szkło ceramiczne Glass ceramic [J-20, vol.%]	Fluorek strontu Strontium fluoride [vol.%]	Nanokrzemionka Nanosilica [vol.%]
A	60	-	-
B	50	10	-
C	40	10	10

TABELA 1. Skład kompozytów.
TABLE 1. Composition of composites.

Materials and methods

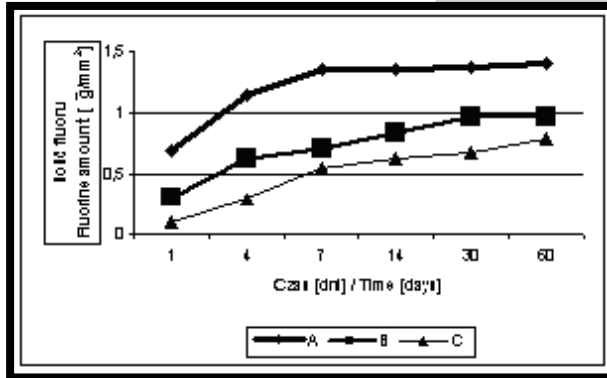
In this work three ceramic-polymer composites were tested. All the materials used in this study consist of 40 vol.% of organic matrix and 60 vol.% of inorganic powder fillers. The inorganic fillers consisted of silanized glass with the following symbols and oxide composition: J-20 ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-Na}_2\text{O-F-}$), strontium fluoride and nanosilica. The surface treatment of all inorganic fillers was treated with functional silane agent. The composition of all materials is shown in TABLE 1. All organic and inorganic constituents were weighed to porcelain mortar and precisely mixed within 10 minutes until uniform polymer paste was obtained. The paste was placed on PTFE plates (sample diameter: 11mm; sample length: 1mm), and it was cured for 40 seconds using a Vivadent light-curing system at a wavelength of 420nm. The restored surface was finished by wet-grinding with silicon carbide paper. Composite samples were placed into containers with buffer solution (saliva pH; 6,8) and were keeping until fluorine analyzes. Examinations of fluorine release were performed for three materials: composite A with 60vol.% glass J-20 content, composite B with addition of glass J-20 and strontium fluoride, and composite C consisting of two fluoride sources and nanosilica. For the purpose of determination of the content of fluoride ions released from the examined materials, method of direct potentiometry with combined fluoride electrode, manufactured by Orion, was used. The tests were performed after 1, 4, 7, 14, 30, and 60 days of keeping the samples in agent solution. Each time 3 solutions with samples of given material were used. Next tests were connecting with estimate the fluoride release on microhardness $\text{HV}_{0,1}$ and surface roughness of prepared composites. The composite microhardness was analyzed using metalography microscope with Haneman's attachment. Surface roughness of the samples was examined using Talysurf 10 appliance, manufactured by Taylor Hobson.

jonów występuje w przypadku kompozytu C z dodatkiem fluorku strontu i nanokrzemionki. Jednak w tym przypadku widoczny jest ciągły wzrost emisji jonów fluoru do roztworu kontaktowego. Może to wynikać z mniejszej sumarycznej zawartości fluoru w strukturze kompozytu. Dodatkowo nanokrzemionka, jako wypełniacz o małych rozmiarach ziaren (średnica - ok. 10nm) zajmuje

wolne miejsca pomiędzy cząstkami fluorowanego szkła i fluorku strontu (wielkość ziaren w granicach 1-3 μ m), blokując jednocześnie potencjalne drogi dyfuzji fluoru do środowiska kontaktowego.

Zarówno przed, jak i po procesie uwalniania fluoru zbadano chropowatość i mikrotwardość analizowanych kompozytów. Chropowatość powierzchni rośnie po badaniach uwalniania fluoru. Może to wynikać z procesu emisji jonów fluorkowych do roztworu kontaktowego, prowadzącego do powstawania licznych mikroszczelin w strukturze materiału. Wyniki chropowatości powierzchni wykazują pewne różnice pomiędzy materiałami (RYS.2a). Najwyższy wzrost chropowatości po badaniach uwalniania fluoru następuje w przypadku kompozytu A zawierającego czyste fluorowane szkło. Przed badaniem parametr ten wynosił ok. 0,12 μ m, po uwalnianiu fluoru przez 60 dni wzrósł do ok. 0,21 μ m. Najmniejsze różnice widoczne są w przypadku kompozytu C z dodatkiem nanokrzemionki. Może to wynikać z bardziej równomiernego rozłożenia cząstek nanokrzemionki w stosunku do mikrozczątek szkła czy fluorku strontu w strukturze materiału kompozytowego.

Wyniki badań mikrotwardości kompozytów przedstawione na RYS.2b pokazują, że mikrotwardość HV_{0,1} wszystkich materiałów rośnie w czasie. Wynika to z procesu wiązania materiału kompozytowego. Najwyższe wartości tego parametru osiąga kompozyt C z dodatkiem 10%obj. nanokrzemionki. Natomiast, największy jego wzrost obserwuje się w ciągu pierwszych 30 dni badania. Pomiędzy 30 a 60 dniem uwalniania fluoru nie widać znaczących różnic mikrotwardości dla tego kompozytu.



RYS.1. Ilość fluorku uwalnianego z badanych kompozytów.

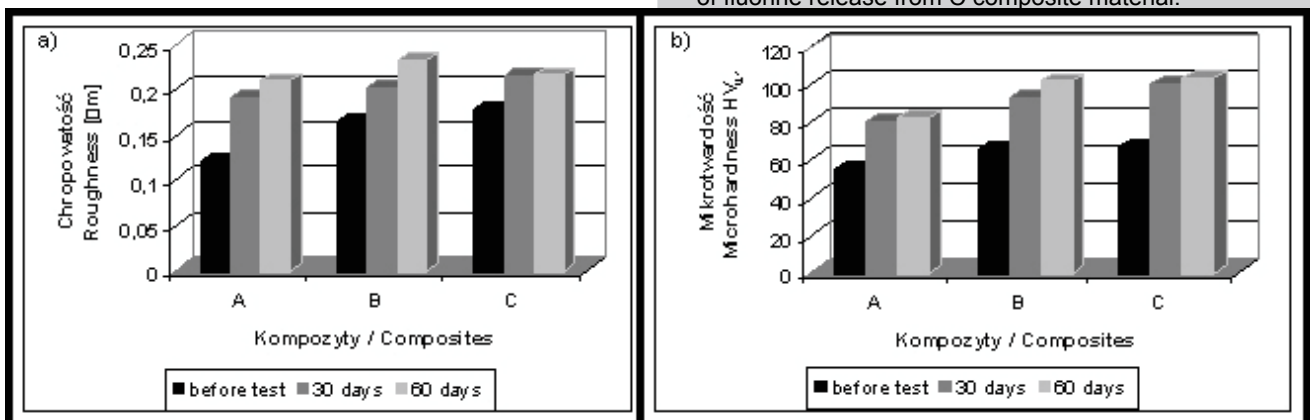
FIG.1. Amount of fluorine released from composites A, B and C.

Results

The first stage of the work consisted in determining the fluoride release from composite materials for dental fillings. FIG.1 presents that the highest fluoride ions emission occurred in case of composites A with fluoridated glass. An increase in the amount of fluoride ions released to solution from this composite begins in the 1st day and lasts till the 7th day, then stabilize and remains at a level about 1,4 μ g from 1 mm² materials' surface. Thus, the fluoridated glass filler can be a main source of fluoride ions. The lowest fluoride ions emissions by analyzed materials occurred in case of composite C with addition of strontium fluoride and nanosilica. However, in this case a continuous increase of fluoride ions release to agent solution is observed. It could be a result of lower sum-

mary content of fluorine in composite structure. Additionally, nanosilica as a filler with little grain dimensions (average diameter - 10nm) take up free places through larger filler particles of fluoridated glass and strontium fluoride fillers (with average grain dimensions 1-3 μ m), and block potential paths of fluorine diffusion to contact agent solution. The roughness surface and microhardness of tested composites were analyzed before and after fluorine release. The roughness surface increases after fluorine release process. It can be a result of fluoride ions emission to agent solution, lead to form numerous microcracks in materials' structure. Roughness tests of composite samples after fluorine release reveal some significant differences between materials (FIG.2a). The highest increases of roughness after fluorine release is observed in case composite A contains only fluoridated glass filler. Before test, this parameter was about 0,12 μ m, after fluorine release by 60 days increases to 0,21 μ m. The lowest differences are observed in case of composite C with nanosilica addition. This can result from the fact of achieving, for this content of nanosilica, a uniform distribution of particles in a composite's structure and forming of more homogenous structure in relation to microparticles of fluoridated glass or strontium fluoride fillers.

The microhardness results present on FIG.2b show that analyzed parameter of all materials increases in time. It can be a result of composite materials bonding process. The greatest microhardness values are observed for composite C with addition of 10%vol. nanosilica. Through the first 30 days of analyzes there is the highest increase. There is no considerable differences between 30 a 60 days of fluorine release from C composite material.



RYS.2. Chropowatość (a) i mikrotwardość HV_{0,1} (b) badanych kompozytów.

FIG.2. Surface roughness (a) and microhardness HV_{0,1} (b) of analyzed composites.

Podsumowanie

W pracy określono wpływ nanokrzemionki oraz źródeł fluoru w postaci fluorowanego szkła i fluoru strontu na ilość uwalnianego fluoru z materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Znacząca emisja jonów fluorkowych z badanych kompozytów rozpoczyna się już od 1 dnia badania i trwa przez cały okres analizy. Najwięcej fluoru po 60 dniach badania uwalnia kompozyt na bazie czystego fluorowanego szkła, a jego poziom wynosi około $1,4\mu\text{g}$ z 1 mm^2 powierzchni próbki.
2. Chropowatość powierzchni rośnie wraz z czasem uwalniania fluoru, a jej zmiana jest najmniejsza w przypadku kompozytu z udziałem nanokrzemionki.
3. Mikrotwardość materiałów rośnie w czasie w trakcie uwalniania fluoru. Dodatek nanokrzemionki do materiału kompozytowego zwiększa analizowany parametr.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2008 jako projekt badawczy. Autorzy dziękują Instytutowi Ceramiki i Szkła w Warszawie za przygotowanie szkła J-20 do zaprezentowanych badań.

Summary

In the work, the influence of nanosilica and fluorine sources in form of fluoridated glass and strontium fluoride on fluoride ions release from composite materials for dental fillings was investigated. On the basis of the performed examinations, the following conclusions have been formed:

1. Significant emission of fluoride ions from the analyzed composites begins after 1st day of examinations and last for whole analysis period time. The highest amount of fluorine release after 60 days of analysis is observed for composite with only fluoridated glass filler, and the level is about $1,4\mu\text{g F}$ - from 1 mm^2 sample.
2. Surface roughness increases with time of fluorine release and its change is the lowest in case of composite with nanosilica.
3. The microhardness of all materials grow up in time during fluorine release. Nanosilica addition increases the composite microhardness.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish Ministry of Sciences as a research project, Poland.

The authors are grateful to the Glass and Ceramic Institute from Warsaw for preparation of the J-20 glass for presented researches.

Piśmiennictwo

- [1] Ankem S., Forsten L.: Uwalnianie fluoru z glass-ionomerów, *Stomatologia Współczesna*, Vol.2, 3, 1995, 219-225.
- [2] Glasspoole E.A., Erickson R.L., Davidson C.L.: A fluoride-releasing composite for dental applications, *Dental Materials*, 17, 2001, 127-133.
- [3] Klapdohr S., Moszner N.: New Inorganic Components for Dental Filling Composites, *Monatshefte fur Chemie*, 136, 2005, 21-45.

References

- [4] Luo J., Seghi R., Lanutti J.: Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites, *Mat. Sc. and Eng. C*, 5, 1997, 15-22.
- [5] Itota T., Al-Naimi O., Carrick T.E., Yoshiyama M., McCabe J.F.: Fluoride release from aged resin composites containing fluoridated glass filler, *Dental Materials*, 21 2005, 1033-1038
- [6] Xu X., Burgess J.: Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials, *Biomaterials*, 24, 2003, 2451-2461